

石油暨石化產業科技學術合作

八十八年度期中報告

功能性高分子應用技術開發

子計畫二：單液型防蝕塗料之開發

計畫編號：88-CPC-E-032-012

執行期間：87年8月1日至88年7月31日

委託單位：中國石油股份有限公司

計畫主持人：陳幹男

執行單位：淡江大學 化學系

中華民國 八十八年五月三十日

一、計畫目標：

樹脂塗裝除了增加美觀之外，實際的用途是使被塗物達到永久保固的目的，傳統塗裝用的樹脂，主要以溶劑型塗料樹脂為主，如醇酸樹脂 (Alkyds)、聚丙烯酸酯 (Acrylates)、不飽和聚酯 (Unsaturated Polyesters)、聚胺酯 (Polyurethanes, PU)、環氧樹脂 (Epoxy)，或其他複合樹脂等，由於塗佈的對象不同訴求，選擇不同的樹脂，塗料的應用在底漆、中漆和面漆亦有不同的要求性質，再加上塗料的多功能性需求，因此塗料的配方（包括填充料、添加物）均是千變萬化。

近年來由於國內外環保法規逐漸增加對溶劑型排放量的限制，再由於溶劑的易燃性和經濟性促使“非溶劑型塗料”的應用發展成為世界的主要潮流。可是，應用導向的塗裝需要視塗佈對象而定，目前 1. 粉體塗料 2. 水性塗料 3. 紫外光硬化（自由基硬化）塗料等無溶劑型塗料之塗裝方式已成為塗裝重要發展目標^(1, 2, 3)。

金屬材料，尤其是鋼鐵是現代建築和工業重要的材料，如果無有效的保護，將以很快速地產生氧化銹蝕使材質劣化，尤其是暴露充足濕氣和氧條件下，尤其在具有電解質的存在，更加速鐵的銹蝕反應。最有效且省能源的方式就是利用有機塗膜保護鐵的表面，有效地隔絕濕氣和空氣；在塗膜中若含磷酸鋅將有助於鐵表面的防蝕⁽⁴⁾。

前數年國內發生的海砂屋造成建築鋼筋銹蝕的元凶，應該是含有氯離子的海砂，原來含有易潮解的電解質將會加速鋼筋的氧化腐蝕。因此腐蝕抑制劑在金屬材料，如碳酸氫鹽或碳酸鹽類的添加做塗料的腐蝕抑制劑⁽⁵⁾。在鑽油探勘中，所用之鑽探泥漿 (Drilling Muds)，

利用有機磷酸胺鹽當做防蝕抑制劑⁽⁶⁾。

在防蝕塗裝的發展，除了防蝕塗料的材質需要具有防蝕保護外還需同時提升其密著度，並產生堅固的非導電性塗膜，有機磷酸配合油性的醇酸塗料調配成單液型防蝕塗料是項防蝕塗料新穎的構想^(7, 8, 9)。此種單液型防蝕塗料所使用之有機磷酸添加劑，係使用雙苯基膦酸⁽¹⁰⁾；由於膦酸與塗料樹脂之間並無化學鍵結，雖然與鐵表面在常溫產生磷酸鹽膜，形成具有防蝕功能的保護膜。苯基膦酸與塗料配方的不相容性，往往造成塗料的相分離現象在防蝕塗料利用於水性樹脂當做主要配方，如壓克力乳液，添加磷酸鋅當做防蝕劑⁽¹¹⁾，也可能造成塗料乳液不穩定或凝聚的現象。因此本計畫擬利用非溶劑型之環氧樹脂，製備成“紫外光可硬化”或是“自由基硬化型”之樹脂，同時引入含膦酸之官能基，調配成“單液型”防蝕塗料。利用加熱（或當常溫）或照紫外光的加工方式，使塗膜乾燥，並同時達到防蝕保護塗裝的目的。

參考資料

1. "Paint and Surface Coatings" ed. by R. Lambourne, Ellis Horwood, N. Y. 1993
2. "Surface Coating-Science and Technology" by S. J. Paul, J. Wiley & Sons, N. Y. 1995
3. "Surface Coating" Vol. 2 – Paints and Their Applications, ed. by Oil and Colour Chemists' Association of Australia, Chapman and Hall, London, 1996
4. M. M. C. P. Slinckx and M. F. Danniell, *Surface Coat. Int.*, (2), 65 (1995)
5. U. S. Patent 5,383,965 (1995)
6. "Corrosion Inhibitors" ed. by J. S. Robinson, Noya Dekker Corp., N. Y., 1980
7. C. -T. Lin, P. Lin, M. -W. Hsiao, D. A. Meldrum, and F. L. Martin, *Ind. Eng. Chem. Res.* **31**, 12 (1992)
8. U. S. Patent 5,322,870 (1994)
9. U. S. Patent 4,508,765 (1992)
10. C. -T. Lin and F. Qvyjt, Proceeding of Coat. Tech. Meeting, San Diago, Ca., 1994
11. "Polymeric Materials for Corrosion Control" ed. by R. A. Dickie, and F. L. Floyd, ACS 322, Washington D. C., 1986

二、研究方法及步驟：

在一般鋼材的底漆均以環氧樹脂為主，因此“環保型防蝕塗料”之樹脂設計以環氧樹脂為主。

環氧樹脂廣泛地應用於接著、封裝、塗佈等用途，環氧樹脂的施工均以“兩液型”或稱 A/B 劑，在施工之前將環氧樹脂主劑(A 劑)與硬化劑(B 劑)，依照環氧當量與硬化劑之適當比例，混和後再施工硬化。環氧樹脂之應用性質包括硬化速度取決於環氧樹脂的環氧當量、硬化劑的化學結構和反應性質及 A 劑和 B 劑之比例;尤其是控制環氧樹脂與硬化劑之正確用量往往是施工者最沒有把握的關鍵步驟，特別是施工現場的設備和人為因素，無法充分掌握。這是應用”兩液型”環氧樹脂時經常面臨的困擾;另外高環氧當量($EEW>250$)之環氧樹脂在常溫下是固體，在施工時需要靠溶劑調成液狀才能均勻地加入硬化劑，在此類高環氧當量之環氧樹脂加工中，溶劑的使用是無法避免，尤其是在塗料中溶劑的排放不僅是經濟的耗費，而且造成環保、安全和衛生的擔憂。因此水性樹脂或非溶劑型環氧樹脂之應用將是未來塗料地主流。

目前水性環氧樹脂，均以添加乳化劑至傳統溶劑型環氧樹脂溶液，再將此環氧樹脂加水乳化成水性環氧樹脂乳液，但是添加之乳化劑面臨到水性環氧樹脂乳液中”臨界微胞濃度”(Critical Micelle Concentration，簡稱 CMC)之限制，任意加水稀釋或摻合其它水性樹

脂，均可能造成乳液的凝聚現象發生，以致於此種添加乳化劑之乳化的水性環氧樹脂乳液無法被普遍地推廣。

非溶劑型環氧樹脂如水性樹脂取代傳統溶劑型樹脂是世界發展的趨勢;本研究將市售之環氧樹脂經由酸酐之半酯化反應，將親水性羧酸基引入環氧樹脂，使得環氧樹脂內含羧酸鹽之親水基，可以加水乳化環氧樹脂形成水性環氧樹脂分散液;至於環氧樹脂中親水性的羧酸基，在乾燥時可與多元次乙亞胺架橋劑中之次乙亞胺(ethylenimine,或稱 Aziridine)反應基團反應，在水性樹脂分子間形成疏水性胺基酯(Amino ester)鍵結;此形成之胺基進一步與環氧樹脂之末端環氧基產生第二種開環的架橋反應，達到水性環氧樹脂雙重硬化的目的。另外水性 PU 樹脂中含羧基之水性樹脂均可利用此硬化系統，亦可達到水性樹脂硬化的目的。本研究之自行乳化型水性環氧樹脂亦可與水性 PU 樹脂調配成各種比例之水性混成樹脂，摻配多元次乙亞胺架橋劑製備成不同性質之水性環氧混成樹脂共防蝕塗料配方之用途。(如圖 1 至圖 5)

自行乳化型水性環氧樹脂之製備：

取環氧樹脂 (EEW738) 25g 與琥珀酐 (Succinic Anhydride) 6.8g 放入圓底瓶中，加入甲苯約 100ml 當溶劑及 T-12 當催化劑，迴流加熱攪拌至 120℃，持續加熱 20 小時，即得環氧樹脂半酯化的產物。

環氧樹脂半酯化產物先以 THF 使其溶解再加入甲苯及水以磁攪拌 30 分鐘使其水洗，洗去未反應之琥珀酐，再以分液漏斗萃取其有機層。所得之有機層以真空抽濾裝置將其溶劑抽掉，再以少量的丙

酮溶解後加入 TEA 放入 Addition funnel 中，緩慢滴入裝有蒸餾水的燒杯中，並以磁攪拌 30 分鐘，而得水性環氧樹脂分散液。

薄膜之製備

TPGDA-AZ、HDDA-AZ、TMPTA-AZ 系列之成膜方式

取環氧樹脂酯化之產物 0.92 克加入少許之丙酮攪拌使之溶解再分別加入三乙基胺 0.11 克，使之酸鹼中和，邊攪拌邊緩慢加入蒸餾水使之成為自行乳化水性環氧樹脂分散液。

另取 50 克水性 PU 分別加入內含 0.92 克之水性環氧樹脂分散液使之比例(NCO/環氧基)=1，再分別加入 TPGDA-AZ 等各比例(COO⁻/AZ=4、2、1、0.5、0.25)，持續加熱攪拌一個小時後，適量倒入玻璃板上，在常溫下陰乾靜置成為厚度 1.2 ± 0.1 及 2.5 ± 0.5 釐米的摻合薄膜，再置於 50°C 烘箱中，烘乾至恆重後測試物理及機械性質；至於 HDDA-AZ 系列則如上述般在水性環氧樹脂及水性 PU 摻混後分別加入後成各比例(COO⁻/AZ=4、2、1、0.5、0.25)陰乾成膜後烘乾至恆重，測試物理及機械性質。TMPTA-AZ 也如上述之法陰乾成膜後烘乾至恆重，測試物理及機械性質。

模型反應

酯化環氧樹脂之紅外光譜分析

取環氧樹脂 (EEW738) 100g 與琥珀酐 (Succinic Anhydride) 14g 放入圓底瓶中，加入甲苯約 100ml 當溶劑及 T-12 當催化劑，迴流加熱攪拌至 120°C，持續加熱 20 小時，即得環氧樹脂酯化的產物，觀

察其在 IR 光譜吸收峰之變化。

摻合聚合物與多元次乙亞胺化合物反應之紅外光譜圖分析

先製備 7.0× 5.0 公分，厚約 0.1 釐米的紙板，在中央位置先截除約 2.5× 1.0 公分的長方形紙板，之後在紙板背面貼上 3.0× 1.5 公分的 parafilm，將先前截除的空洞封起。再來取 0.92 克之水性環氧樹脂及 50 克之水性 PU 以磁攪拌先行摻混完全，再加入 TPGDA-AZ 約 0.56 克持續攪拌完全均勻，以滴管吸取此混合液滴入上製之 parafilm 上，使用玻璃棒刮勻後，在室溫下陰乾成膜，再送入 50℃ 烘箱中待至恆重後，測試 IR 光譜。HDDA-AZ 及 TMPTA-AZ 也同上述之方法測試 IR 光譜。

薄膜物理性質測試

固含量測試

固含量測試為有利於往後實驗計算的進行，先將水性 PU 分散液精稱後，置入 50℃ 的烘箱中，烘乾至恆重得到固含量之計算式：

$$\text{固含量} = \frac{\text{烘後之重}}{\text{烘前之重}} \times 100\%$$

膠含量測試

先將所製備的薄膜置於 50℃ 烘箱中，乾燥至恆重，取出後稱重得 W，再將薄膜裁成一定規格之細條狀後，裝入圓柱狀濾紙再置入

套管內(Thimble)，以 Soxhlet 萃取裝置，用 THF 為溶劑萃取 24 小時，萃取後膜連套管(Thimble)放入 50°C 烘箱中，乾燥至恆重以去除 THF 溶劑，取出萃取乾燥後的膜稱重得 W' ，所以得下列計算式：

$$\text{膠含量} = \frac{W'(\text{膜萃取後烘乾重})}{W(\text{膜萃取前之重})} \times 100\%$$

吸水率與對水損失率測試：

先將各系列各比例之薄膜剪成邊長 5.0 cm 的正方形，且各膜的厚度相差不多，放入 50°C 烘箱烘至恆重(W)後，置入內裝去離子水之燒杯中，使薄膜完全浸入水中。浸泡 7 天後，將膜拿起使用棉紙將膜表面所附著的水擦乾後稱重(W') 50°C 烘箱內除去水分，烘乾至恆重後，稱重 (W'') 以計算薄膜吸水率及對水損失率。

薄膜吸水

$$WA \% = \frac{\text{吸水後重量}(W') - \text{吸水後烘乾重}(W'')}{\text{吸水後烘乾重}(W'')} \times 100\%$$

重量損失

$$WL \% = \frac{\text{原重量}(W) - \text{吸水烘乾重}(W'')}{\text{原重量}(W)} \times 100\%$$

乙醇溶液浸泡吸收率與損失率：

先將各系列各比例之薄膜剪成邊長 5.0 cm 的正方形，且各膜的厚度相差不多，放入 50°C 烘箱烘至恆重後(E)，置入內裝 95% 乙醇溶液

之燒杯中，使薄膜完全浸入乙醇中。浸泡 24 小時後，將膜拿起使用棉紙將膜表面所附著的乙醇擦乾後稱重(E')，放入 50°C 烘箱內除去乙醇，烘乾至恆重(E'')以計算薄膜乙醇溶液浸泡吸收率及對乙醇損失率。

薄膜吸收率(EA %)

$$EA \% = \frac{\text{吸收後重量}(E') - \text{吸收後烘乾重}(E'')}{\text{吸收後烘乾重}(E'')} \times 100\%$$

重量損失(EL %)

$$EL \% = \frac{\text{原重量}(E) - \text{吸收後烘乾重}(E'')}{\text{原重量}(E)} \times 100\%$$

抗張應力及伸長率測試

應力-應變測試是測試在應變速率固定的狀態下，材料應力的變化情形。這類的測試是所有機械測試中最被廣泛使用的，也是工業界認為非常重要實用的測試，不過，因為聚合物的黏彈性質有眾多的敏感性因素，所以一般應力-應變測試只是聚合物在完成體上行為的巨觀變化指南。

將所製備的薄膜置於 50°C 烘箱中，烘乾至恆重，乾燥之後依據 ASTM D-412-87 方法切割成啞鈴型，厚約 1.0~1.4 mm，在依據 ASTM D-412-80 測試方法，以萬能拉力機進行測試。測試條件則設定在測試溫度 23± 2°C，相對濕度為 75~80%的環境下操作，機器的拉伸速率設為 40 mm/min，夾距為 4 cm，在每個不同比例下的架橋劑製作

3 片拉力膜，取兩組數據相近以求平均，由記錄紙可以讀出應力對應變的曲線圖形，進而計算出抗張應力及伸長率。

計算方式如下：

$$\text{抗張應力(Tensile Strength)} = \frac{P}{A}$$

P=所施加應力的大小

A=所測量的面積

$$\text{伸長率(Elongation)} = \frac{\Delta L}{L}$$

ΔL =伸長量

L=原長

動態機械行為測試

動態機械測試是在於量測材料受正弦或其他週期性應力時之變形，此測試中可取得材料之動態模數、損耗模數、阻尼或內部摩擦；所謂的聚合物是屬於黏彈性材料，即同時具有黏性與彈性；完全彈性材料有儲存機械能而且不散失其能量之能力，完全黏性流體只有散失能量而無法儲存之性能。所以當聚合物受外力變形時，只有部分以位能形式被儲存，另一部份則以熱的形式散發。藉由儀器所測得知存能模數 E' 、損耗模數 E'' 和阻尼 $\tan \delta = E'' / E'$ ，可用來決定材料的玻璃轉移溫度(Tg)、交聯之相對程度、相分離、加工過程中結構或型態之改變等。

控制薄膜厚度在 2.5 ± 0.5 mm之間，並置於 50°C 烘箱中除去水分後，待烘乾至恆重後，裁成 11×25 mm後置於 DMTA(dynamic Mechanical Thermal Analyser)中進行測試，同組試片最少進行兩次測試，操作條件如下：測試溫度 $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ，相度濕度 75~80%的環境下操作，頻率： 1.0Hz ，應變：4%，升溫速率： $3.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，操作溫度範圍： $-80 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 。

熱重分析

TGA 是一種提供樣品物質在化學資訊上的儀器，熱重分析法是在一個控制的環境下，將溫度隨著時間以線性方式上升，而將樣品之質量連續地以溫度或時間的函數記錄下來。將質量或質量百分率以時間為函數作圖成為溫度記錄或熱分解曲線。

熱重分析法最重要的應用或許是用來研究聚合物。溫度記錄圖可提供關於各種聚合物製備的分解機構的資訊。此外，每種聚合物都有特殊的分解模式，因此在某種情形下可做鑑定之用。

先將各系列欲測試之膜置入 50°C 烘箱烘乾至恆重，然後將熱重天平的 Sample pan 歸零，再精秤 PU 薄膜約 10 毫克左右，而後將樣品置於 Sample pan 中，放入高溫爐內進行實驗。在熱重分析中，我們所使用的淨化環境氣體系統分為兩類：一為惰性的氣體環境系統-氮氣；另一為活性的氣體環境系統-氧氣，其目的是因為在氮氣系統下我們可以測知樣品的熱穩定性；而氧氣系統則是為了得知樣品的耐燃性。操作環境則設定為升溫速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，溫度範圍 $30 \sim 500^{\circ}\text{C}$ ，氣體流速為 $100\text{cc}/\text{min}$ ，以重量損失百分率對溫度作圖，可得

知各系列各比例薄膜之熱重損失比較。

FT-IR 光譜測試

先將烘乾的 KBr 磨碎並以壓膜機壓成薄片，將所合成的樣品塗抹在薄片上，並以傅立葉轉換紅外線光譜儀(FT-IR)測量，得到各個 IR 光譜。

若部份環氧樹脂之環氧基引入具有自由基架橋型之丙烯酸酯，使得環氧樹脂之硬化以自由基方式取代傳統之兩液型環氧樹脂。另外同時又有機膦酸引入部份環氧樹脂中，可在常溫下與接觸之鋼材表面進行磷酸鹽膜化之反應，此種同時帶有機膦酸與丙烯酸酯被引入此環氧樹脂；如此功能化之“自由基可硬化”之環氧樹脂，可以常溫或加熱或照射紫外光等快速產生自由基硬化的方式，使防蝕塗膜可以乾燥硬化，樹脂中內含之膦酸可與鋼材表面產生磷酸鹽膜化。

環氧樹脂環氧當量(Epoxy Equivalent Weight)的大小將是影響到塗料之強度，防蝕和塗膜密著度同時也將與樹脂中膦酸的濃度有相當大的關係。因為環氧樹脂的選擇和自由基硬化的方式將只決定防蝕塗料底漆的功效，本計畫將嘗試以市售之環氧樹脂為基材當做起始原料，並引入不同濃度之膦酸，依照下列步驟進行。

含丙烯酸酯基膦酸之合成：

以乾燥後 2-羥基乙基甲基丙烯酸酯(HEMA)與五氧化二磷(P_2O_5)依其當量比為 1:1 之組成，並在常溫攪拌直到五氧化二磷之固體消失後，再繼續攪拌 3 小時。然後再加入定量的水加以水解形成含丙烯酸酯

基之膦酸 (Scheme 6)。

含多膦酸以自由基硬化型環氧樹脂之製備：

將 Scheme 6 所合成之含丙烯酸酯基膦酸與選擇之環氧樹脂，根據環氧當量數與膦酸化合物當量比為 1:2，含丙烯酸酯基膦酸之膦酸與環氧樹脂進行開環反應形成具有膦酸及丙烯酸酯基之環氧樹脂 (Scheme 7)。

單液型防蝕塗料配方：

由上式製備含膦酸和丙烯酸酯基之環氧樹脂與各種反應型稀釋劑(如 TMPTA，TPGDA，或 HDDA)調配，並加入自由基起始劑，過氧化物(BPO 或 DCP 或 MEK Peroxide)或加入光敏化劑(如 Benzophenone 或 TCX 等)或光起始劑(如 Benzoin ethyl ether, 或 Darocur 1173 等)，分別經由常溫、加熱或照紫外光照射，可得到硬化的塗膜。

防蝕塗料之塗佈和測試：

將不同硬化方式之防蝕塗料，塗佈於新磨光的鋼板當做底漆，並以適當之硬化方式(常溫或加熱或紫外光硬化)使塗佈乾燥(硬化)。將塗佈之鋼板進行下列測試(1)密著度、(2)耐溶劑、(3)耐磨、(4)耐鹽霧、(5)耐撞擊等測試、(6)電化學測試鋼板表面阻抗(磷酸鹽膜化)即其他表面結構變化等。

三、目前進度達成情形

建立下列防蝕塗料相關配方，製程及防蝕功能評估：含多磷酸

一. 合成含丙烯酸酯基磷酸之製程。

二. 製備含多磷酸以自由基硬化之環氧樹脂製程。

三. 以水性環氧樹脂及其混成樹脂為機材之塗料配方。

四. 單液型防蝕塗料之各種配方組合。

五. 正在評估防蝕塗料之防蝕功能。

四、結論和建議

本計畫成功的利用市售之環氧樹脂為主原料，開發具有防蝕功效之塗料配方；防蝕之主要官能基是聚合物中將膦酸根，當聚合物硬化形成塗膜的同時，此聚合物中之膦酸根與金屬表面形成磷酸鹽膜。因此塗膜之選擇亦是一向重要的考量，至於塗膜之硬化方式也是需要考慮其方便性和環保性。本計畫研究工作無論是將環氧樹脂引入丙烯酸酯，可以加熱或照紫外光產生自由基硬化方式達到硬化之目的；或是引入 COO^- 酸根，以多元次乙亞胺在常溫達到硬化的目的；本計畫以應用導向為出發點，不僅是防蝕塗料配方原料的選擇，防蝕塗料之製備，甚至防蝕塗料的塗布施工硬化程序等都是以實際應用為主要原則。

表 1 水性 PU 與水性環氧樹脂摻合及各 TMPTA-AZ 比例架橋乾膜之性質

水性 PU 與水性環氧樹脂摻合與 TMPTA-AZ 之比例							
	PU	0	0.22	0.41	0.81	1.61	3.2
伸長率	抗張應力(kg/cm ²)						
100	0.5	0.8	1.2	1.7	2.0	2.2	4.1
200	0.8	1.5	2.3	3	3.4	3.6	5.5
300	1.1	2.0	3	3.9	4.2	4.8	6.9
400	1.3	2.5	3.5	4.8	5.3	5.8	7.5
500	1.6	3.8	4.3	5.8	6.1	6.7	-
斷裂強度	-	5.6/1020	6.4/780	7.4/680	7.8/620	8.3/550	9.7/440
(kg/cm ²)/%							
膠含量	0	71.9	78.3	81	84.5	87.9	92.4
吸水率	35.58	52	32.2	26.5	16.1	25.3	31
吸水損失率	0.96	5.48	2.4	2	1.9	3.3	4.3
吸醇率	-	-	1578.93	1414.57	1327.39	1148.15	529.31
吸醇損失率	100	100	39.41	31.17	26	21.48	15.3

註：本系統所使用之水性 PU 為台昌樹脂股份有限公司之 TCU-6331 系列

表 2 水性 PU 與水性環氧樹脂摻合及各 TPGDA-AZ 比例架橋乾膜之性質

水性 PU 與水性環氧樹脂摻合與 TPGDA-AZ 之比例							
	PU	0	0.28	0.55	1.10	2.18	4.36
伸長率	抗張應力(kg/cm ²)						
100	0.5	0.8	1.0	1.4	1.8	2.0	3.6
200	0.8	1.5	2.0	2.8	3	3.3	4.5
300	1.1	2.0	2.4	3.4	3.8	4.2	5.6
400	1.3	2.5	2.8	4.2	4.6	4.8	6.2
500	1.6	3.8	4.1	4.6	5.2	5.6	-
斷裂強度	-	5.6/1020	6.0/860	6.8/760	7.4/720	7.9/660	8.1/480
(kg/cm ²)/%							
膠含量	0	73.1	80.7	82.5	85.0	88.3	93.6
吸水率	35.58	52	33	30.1	20.3	25.3	31
吸水損失率	0.96	5.48	1.9	1.3	1.0	1.7	2.1
吸醇率	-	-	3249	3017	2041	1132.3	801.41
吸醇損失率	100	100	49.8	45.1	36.9	26.82	18.93

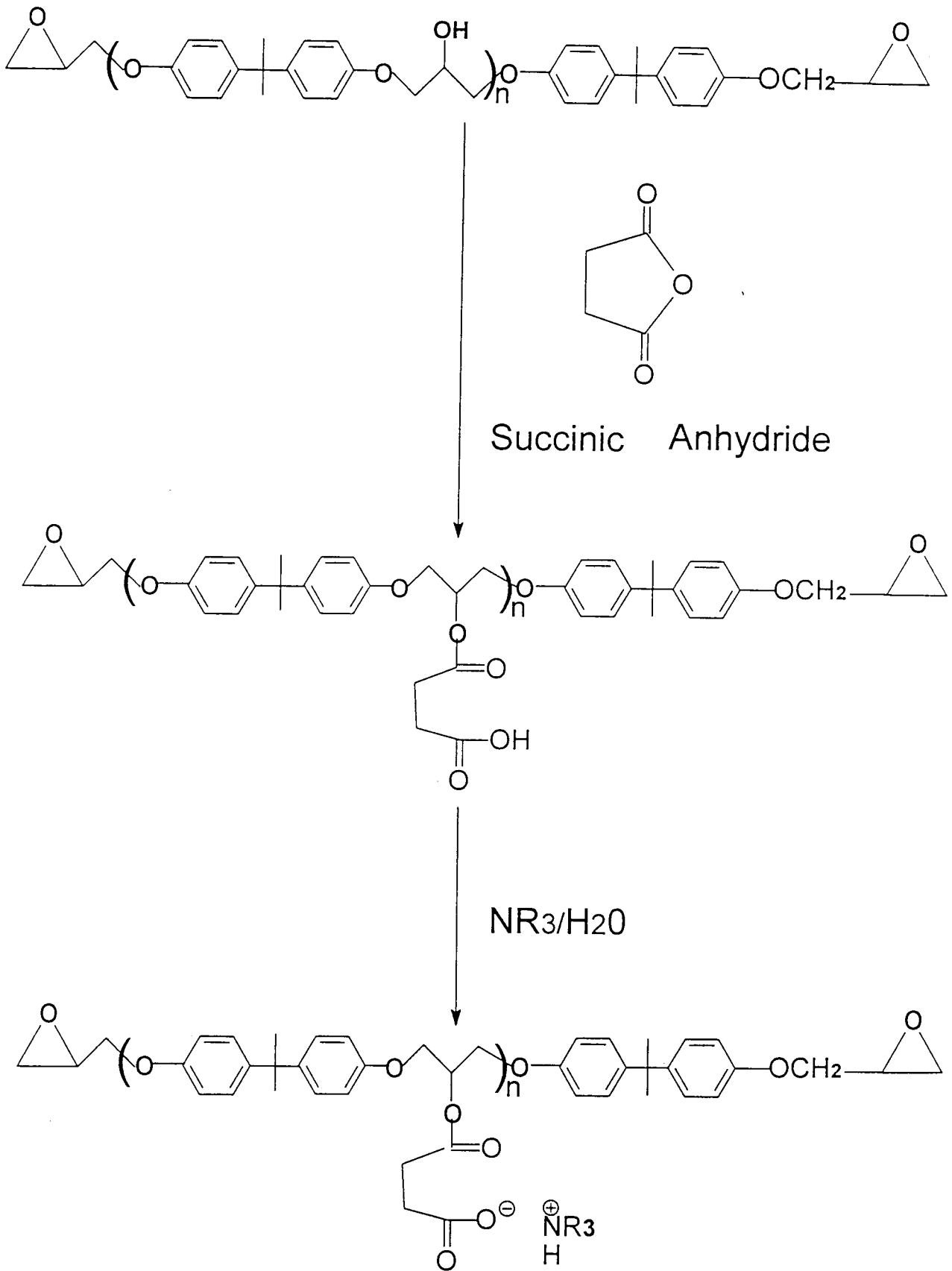
註：本系統所使用之水性 PU 為台昌樹脂股份有限公司之 TCU-6331 系列

表 3 水性 PU 與水性環氧樹脂摻合及各 HDDA-AZ 比例架橋乾膜之性質

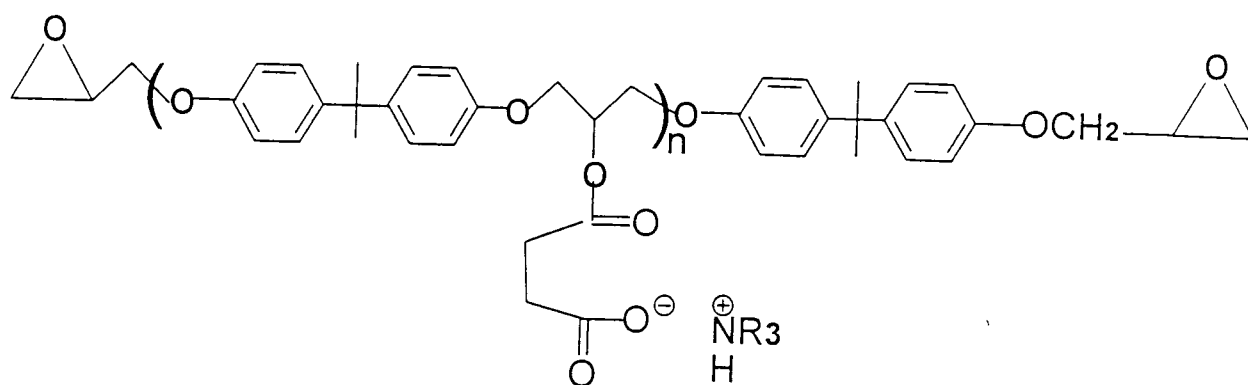
水性 PU 與水性環氧樹脂摻合與 HDDA-AZ 之比例							
	PU	0	0.24	0.45	0.88	1.77	3.54
伸長率	抗張應力(kg/cm ²)						
100	0.5	0.8	0.9	1.2	1.6	1.8	3.8
200	0.8	1.5	1.8	2.8	3.1	3.2	4.4
300	1.1	2.0	2.3	3.1	3.6	4.4	5.8
400	1.3	2.5	2.9	3.8	4.7	4.9	6.4
500	1.6	3.8	3.9	5.2	5.6	5.8	-
斷裂強度	-	5.6/1020	6.1/880	6.7/780	7.2/710	7.9/670	8.0/490
(kg/cm ²)/%							
膠含量	0	73.0	80.4	83.0	85.6	89.1	93.5
吸水率	35.58	52	22.9	20.8	14.8	16.3	31.2
吸水損失率	0.96	5.48	2.4	2.0	1.9	3.3	4.3
吸醇率	-	-	1613.61	1532.9	1384.7	1088.64	405.79
吸醇損失率	100	100	48.7	43.2	37.5	16.1	10.85

註：本系統所使用之水性 PU 為台昌樹脂股份有限公司之 TCU-6331 系列

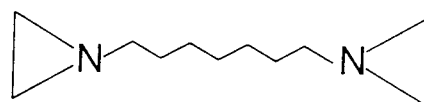
Scheme 1、自行乳化型水性環氧樹脂之製備



Scheme 2、自行乳化型水性環氧樹脂之雙重架橋反應



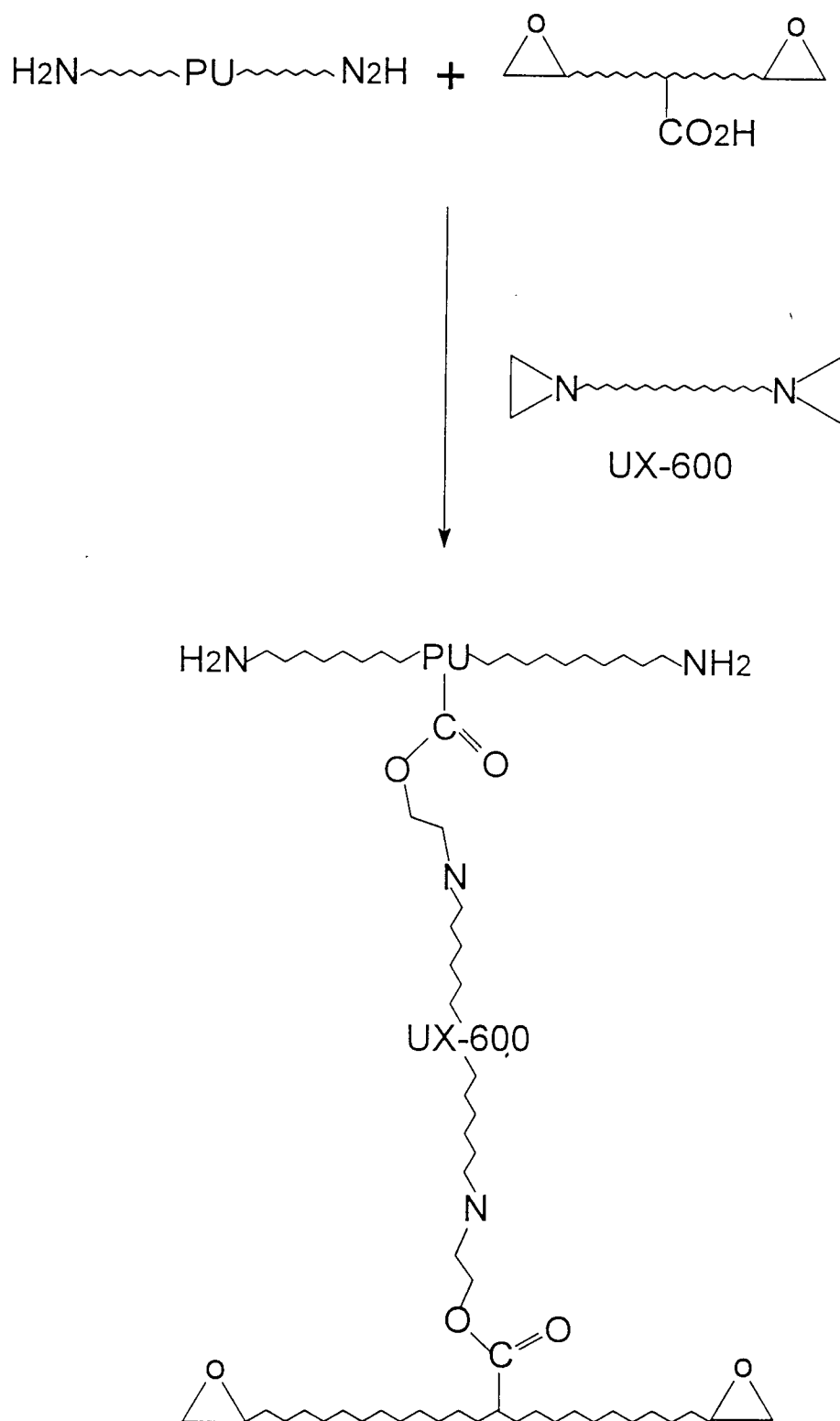
自 行 乳 化 型 水 性 環 氧 樹 脂



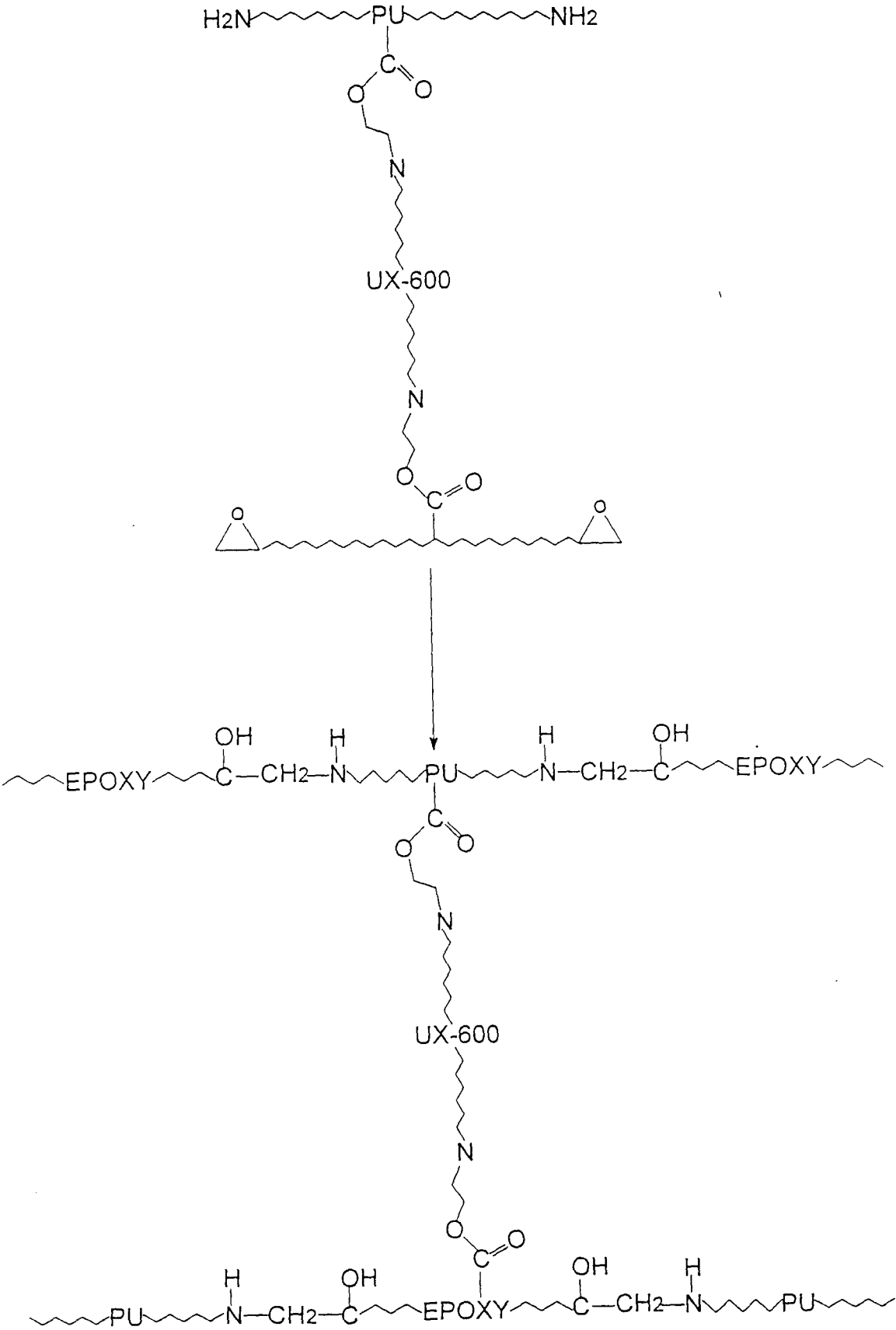
架 橋 劑

“ 雙 重 架 橋 ” 水 性 環 氧 樹 脂

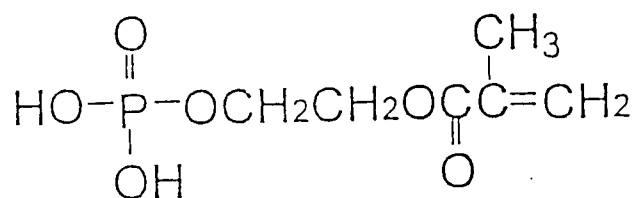
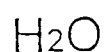
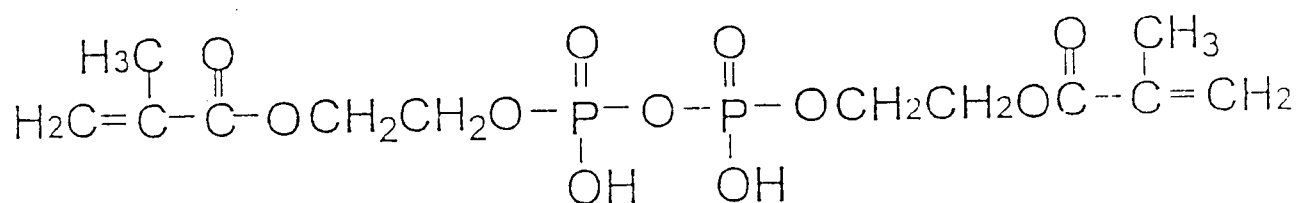
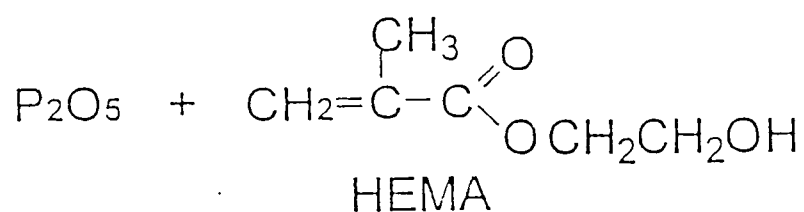
Scheme 4、多元次乙亞胺架橋劑之開環架橋反應



Scheme 5、水性環氧樹脂雙重硬化之反應

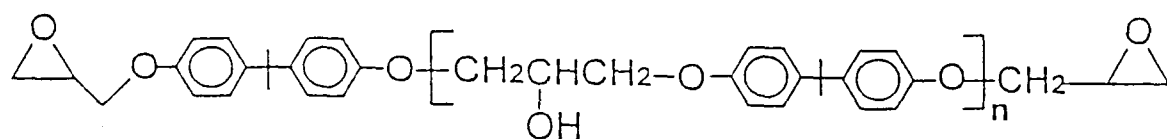


Scheme 6 含丙烯酸酯基膦酸之製備

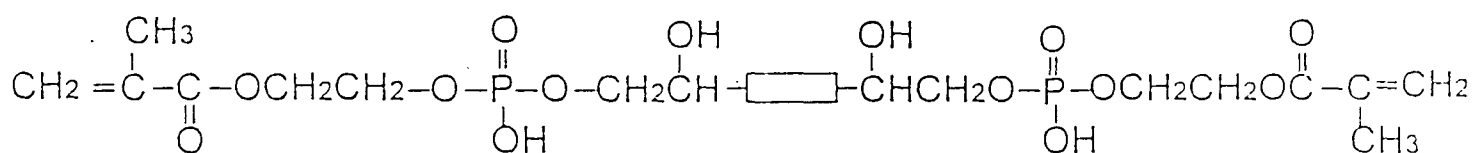
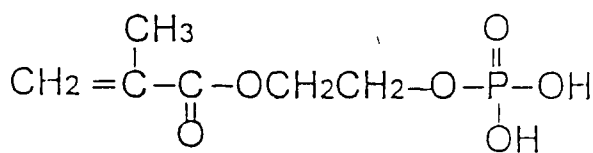


HEMA-P-OH

Scheme 7 含磷酸自由基硬化行環氧樹脂之製備

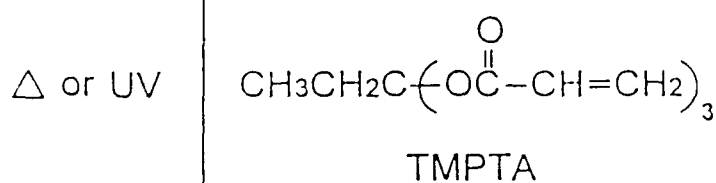


Epoxy Resin

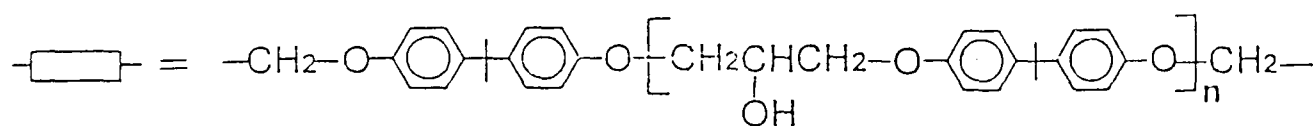


EP-P-OH

Phosphonic Acid-Containing Epoxy Resin



Thermal or UV-cured Epoxy Coatings



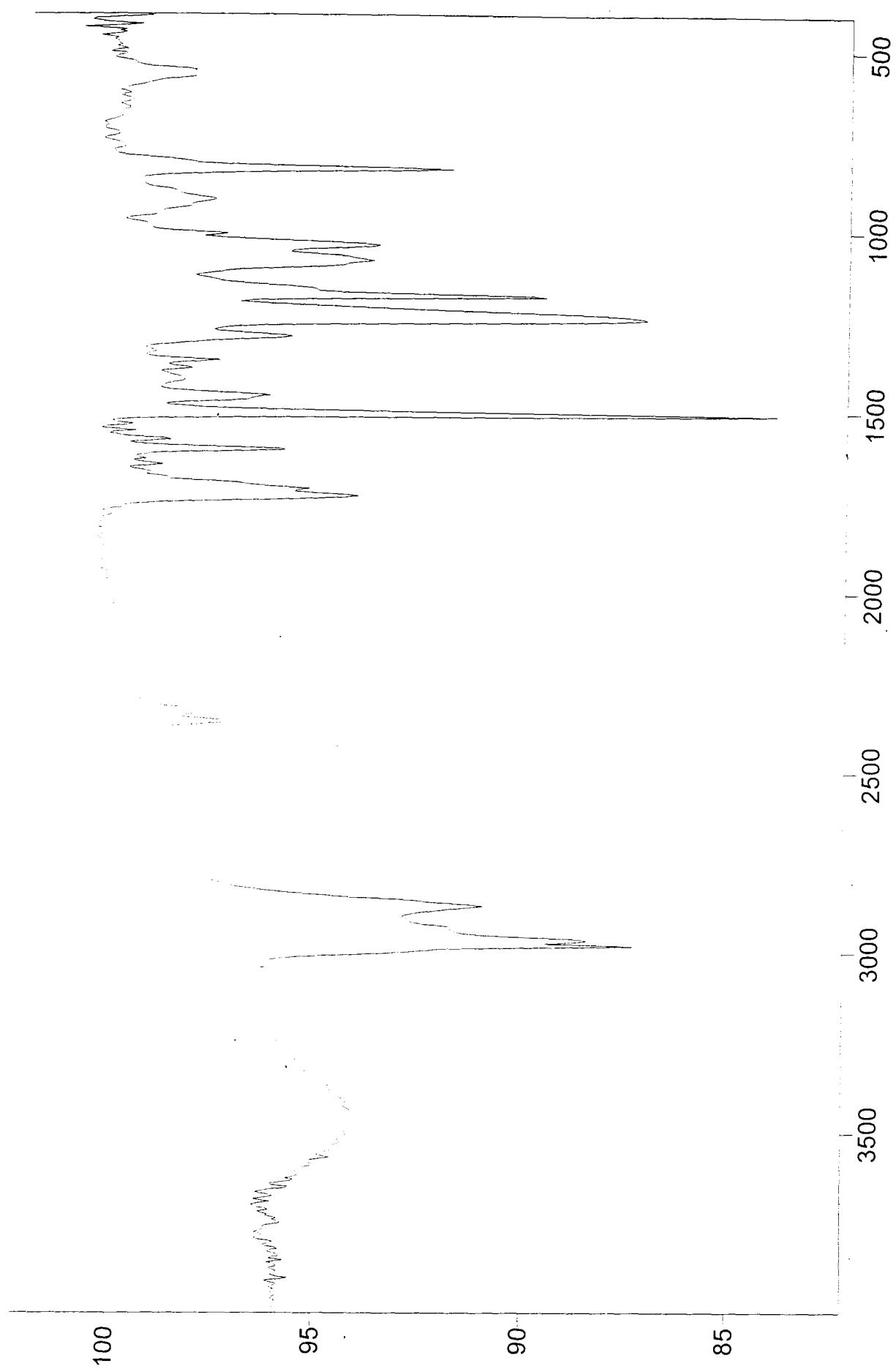


圖 1、半酯化環氧樹脂之 FT-IR 光譜

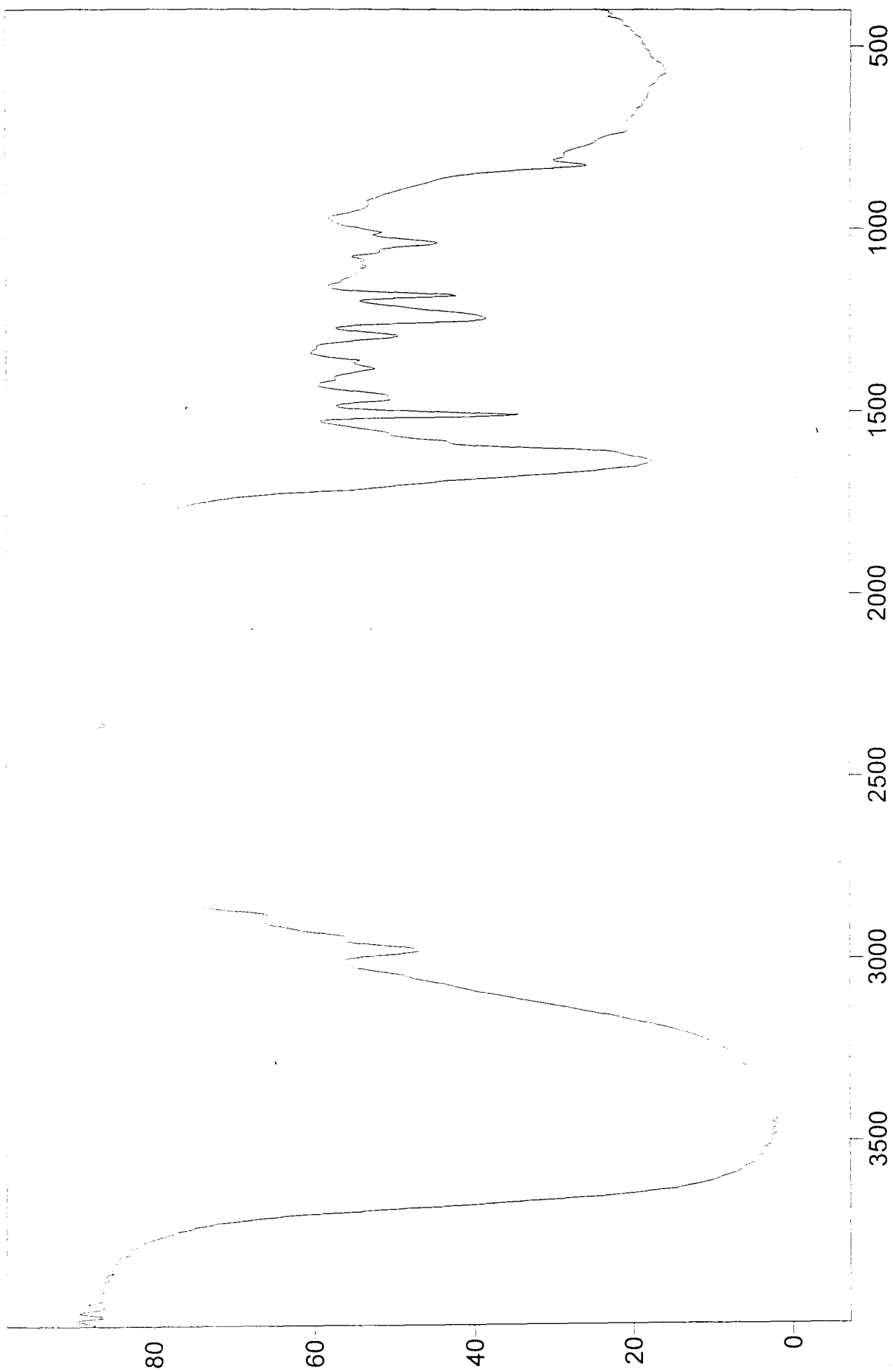


圖 2、水性化環氧樹脂之 FT-IR 光譜

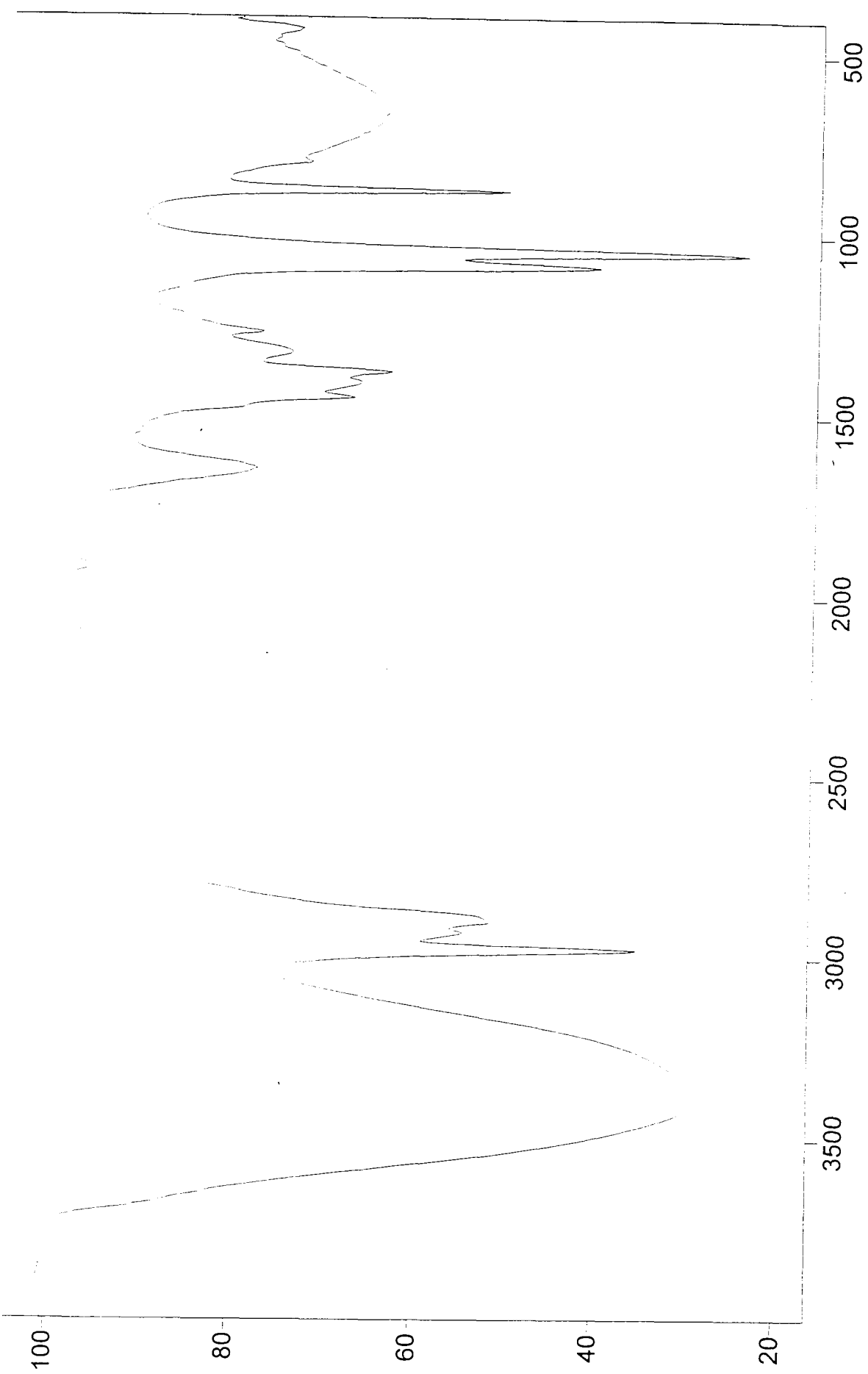


圖 3 、純摻混共聚物之 FT-IR 光譜

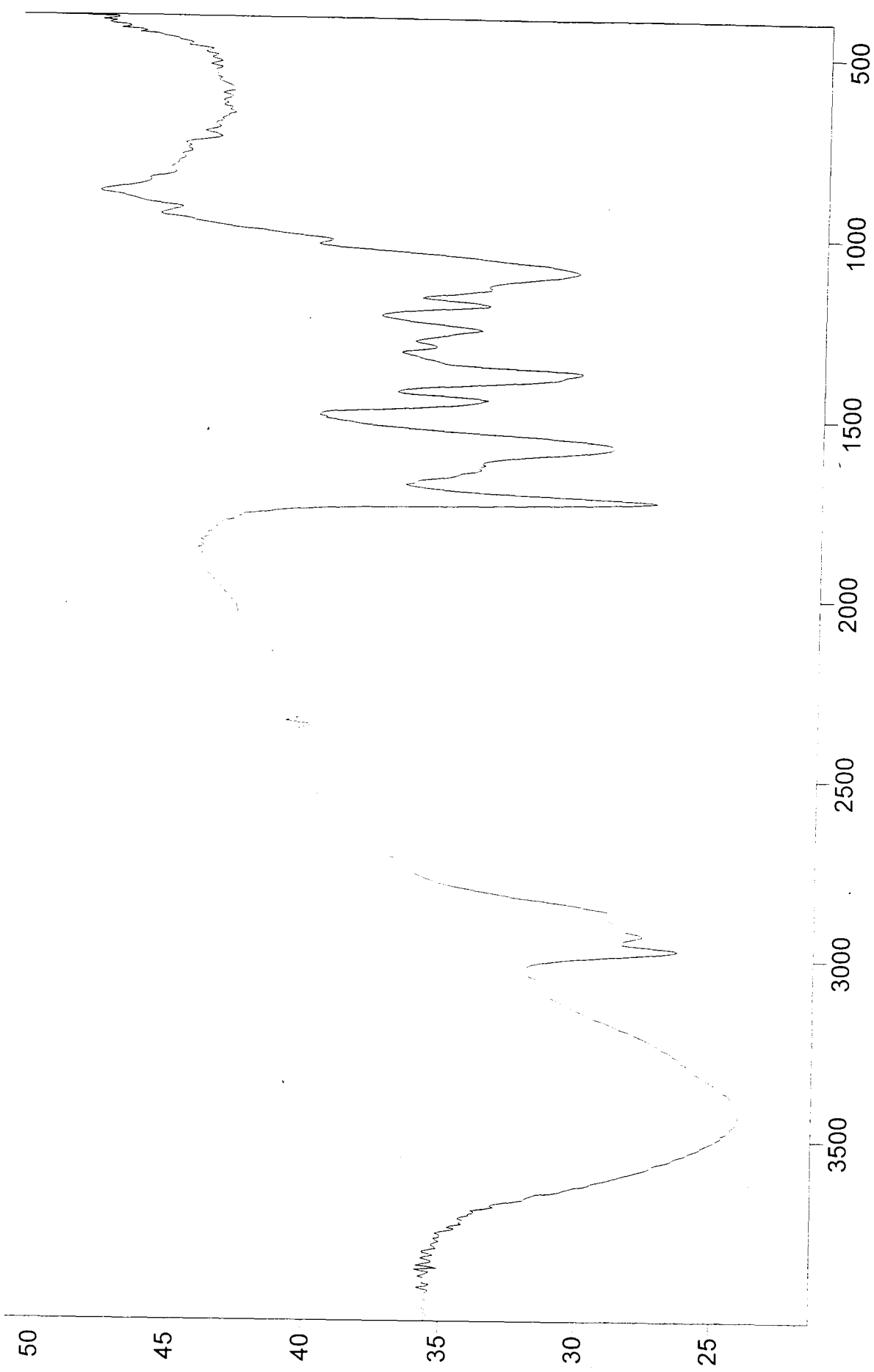


圖 4、摻混共聚物與雙元次乙胺架橋劑(TPGDA-AZ)之模型反應 FT-IR

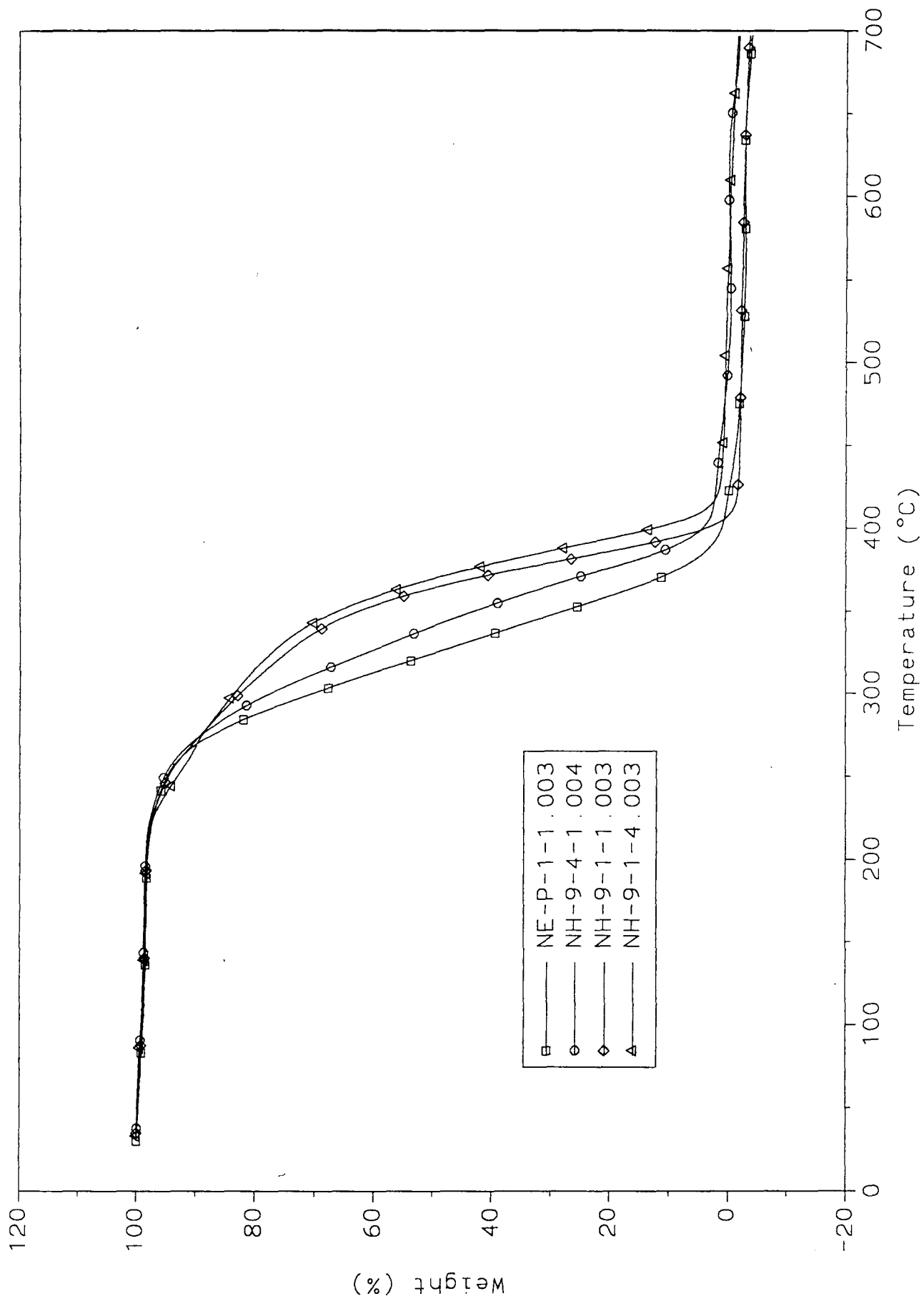


圖 5、摻混共聚物與不同重量百分比之 TMPTA-AZ 在常溫下反應成膜

於氮氣系統中之熱重分析(TGA)圖

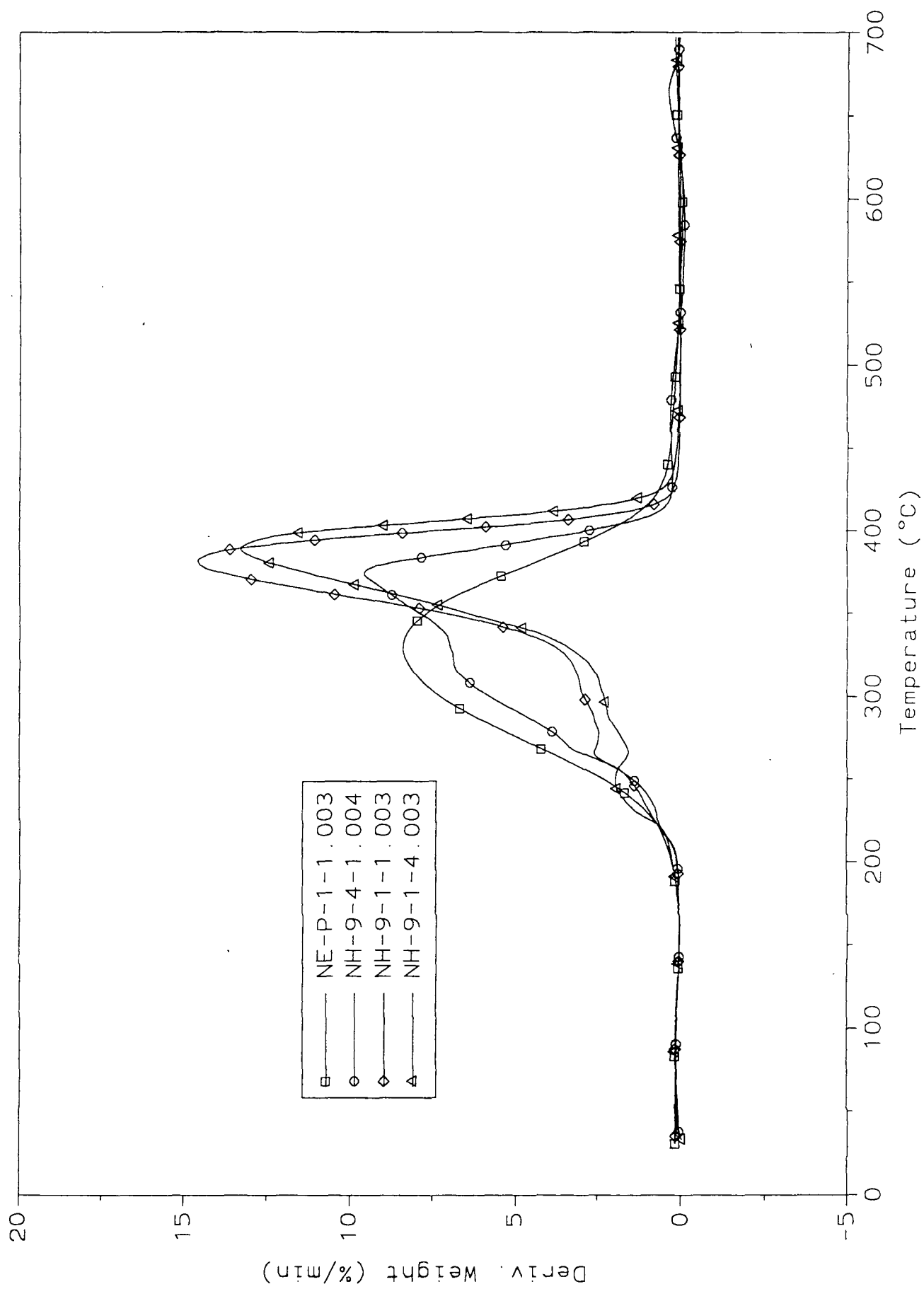


圖 6 、 摻混共聚物與不同重量百分比之 TMPTA-AZ 在常溫下反應成膜
於氮氣系統中之一次微分熱重分析(DTA)圖

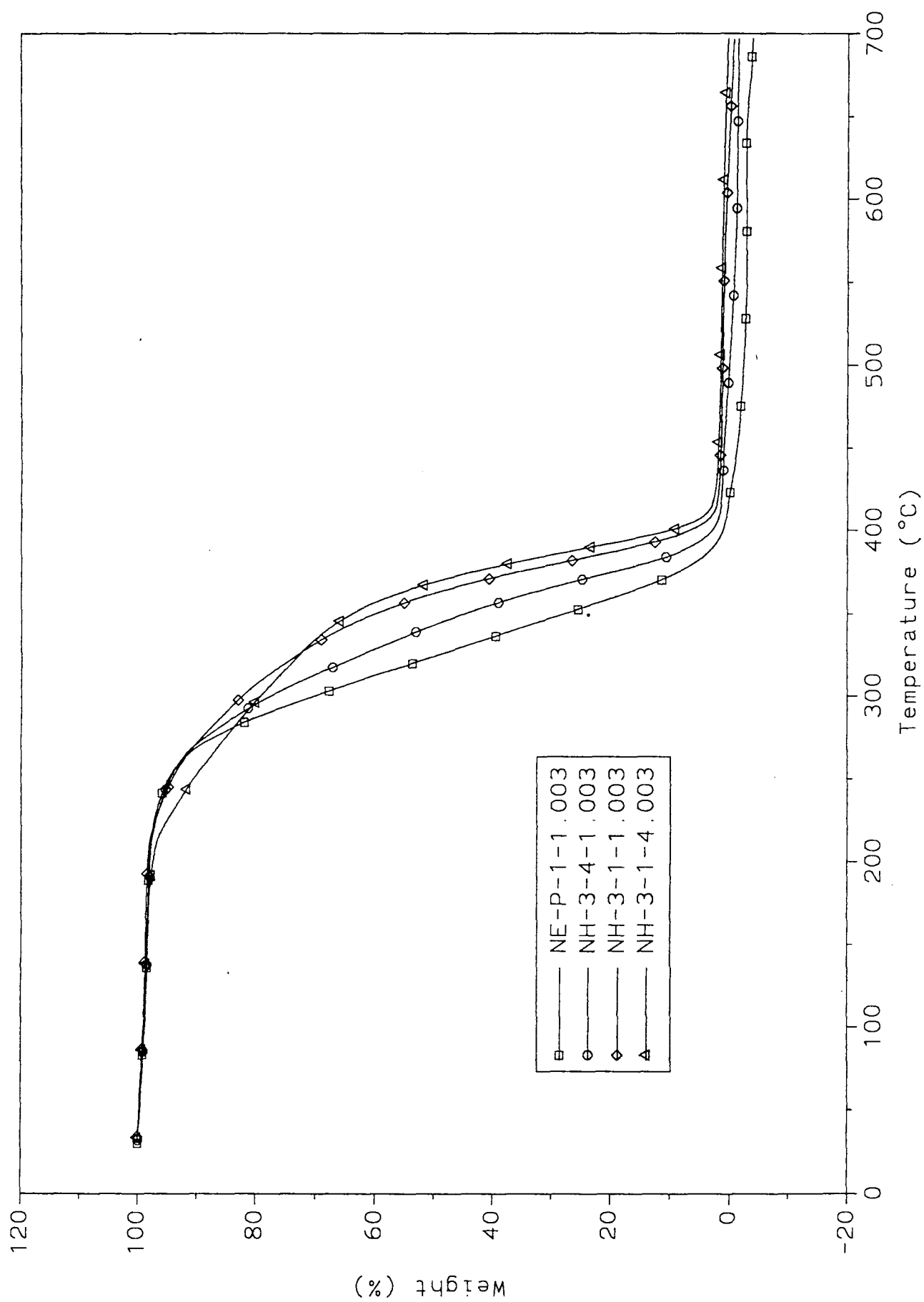


圖 7、摻混共聚物與不同重量百分比之 TPGDA-AZ 在常溫下反應成膜
於氮氣系統中之熱重分析(TGA)圖

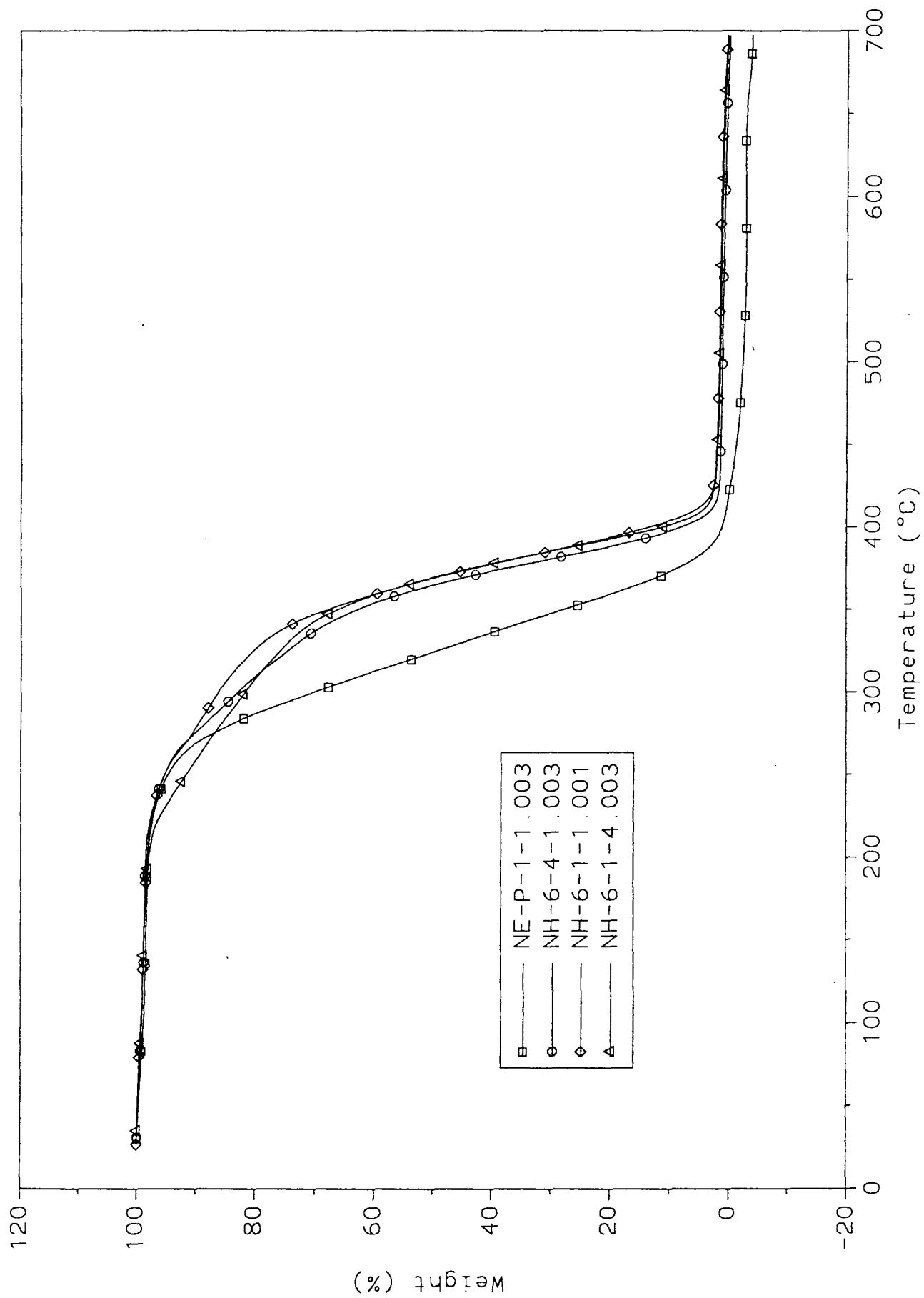


圖 8、摻混共聚物與不同重量百分比之 HDDA-AZ 在常溫下反應成膜
於氮氣系統中之熱重分析(TGA)圖

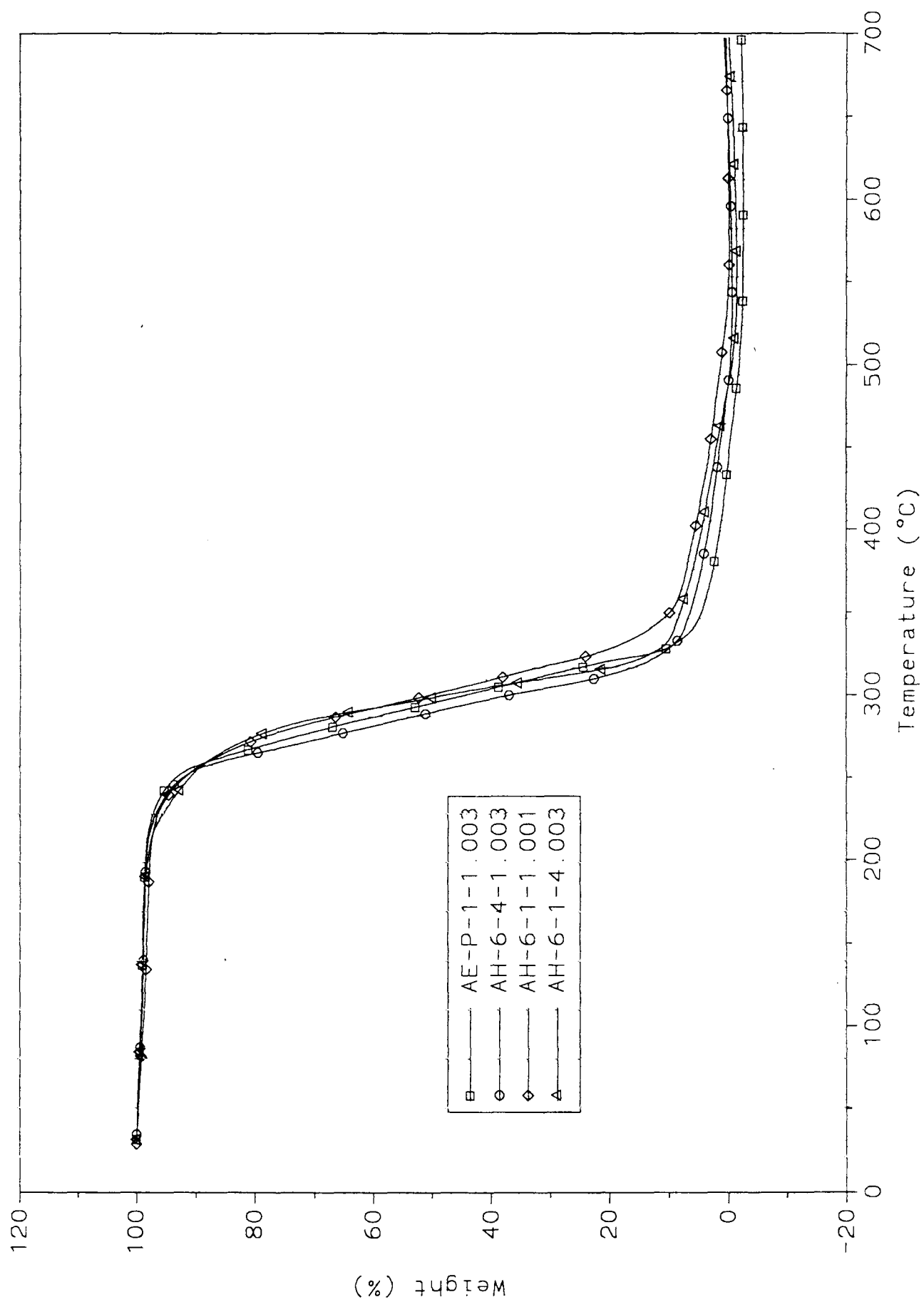


圖 9、摻混共聚物與不同重量百分比之 HDDA-AZ 在常溫下反應成膜
於空氣系統中之熱重分析(TGA)圖

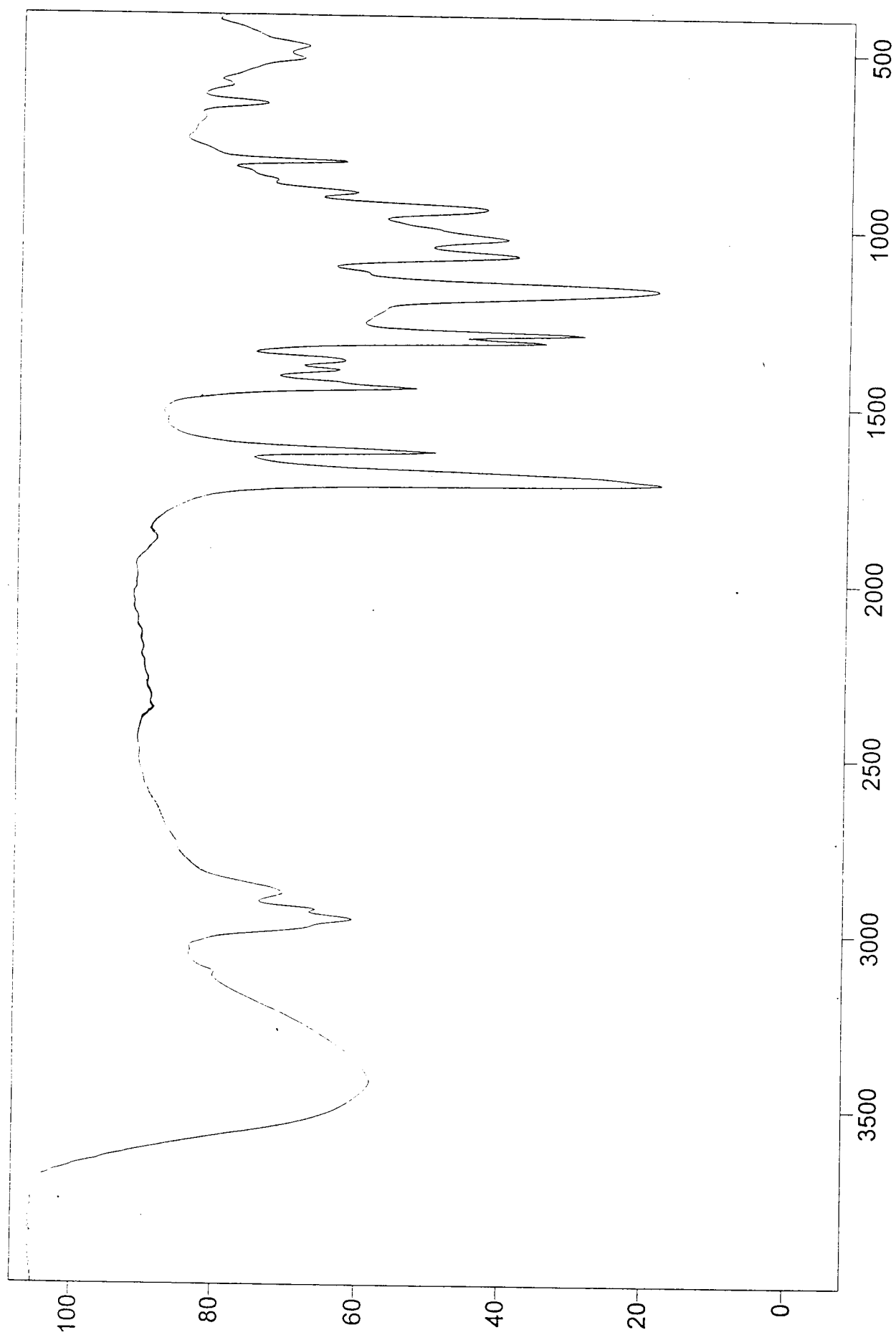


圖 10 HEMA-P-OH 之紅外光譜

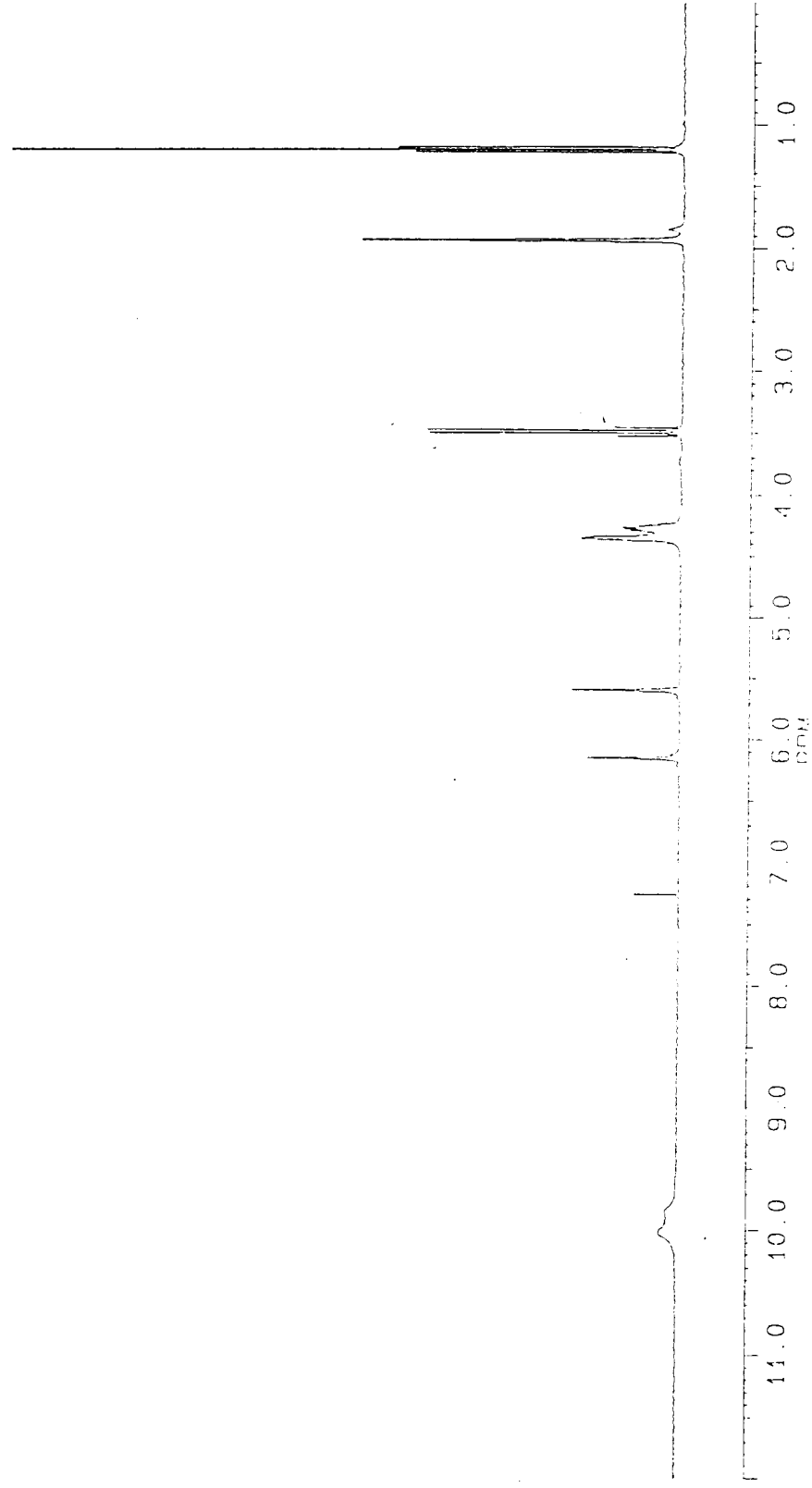


圖 11 HEMA-P-OH 之 ^1H -NMR 光譜

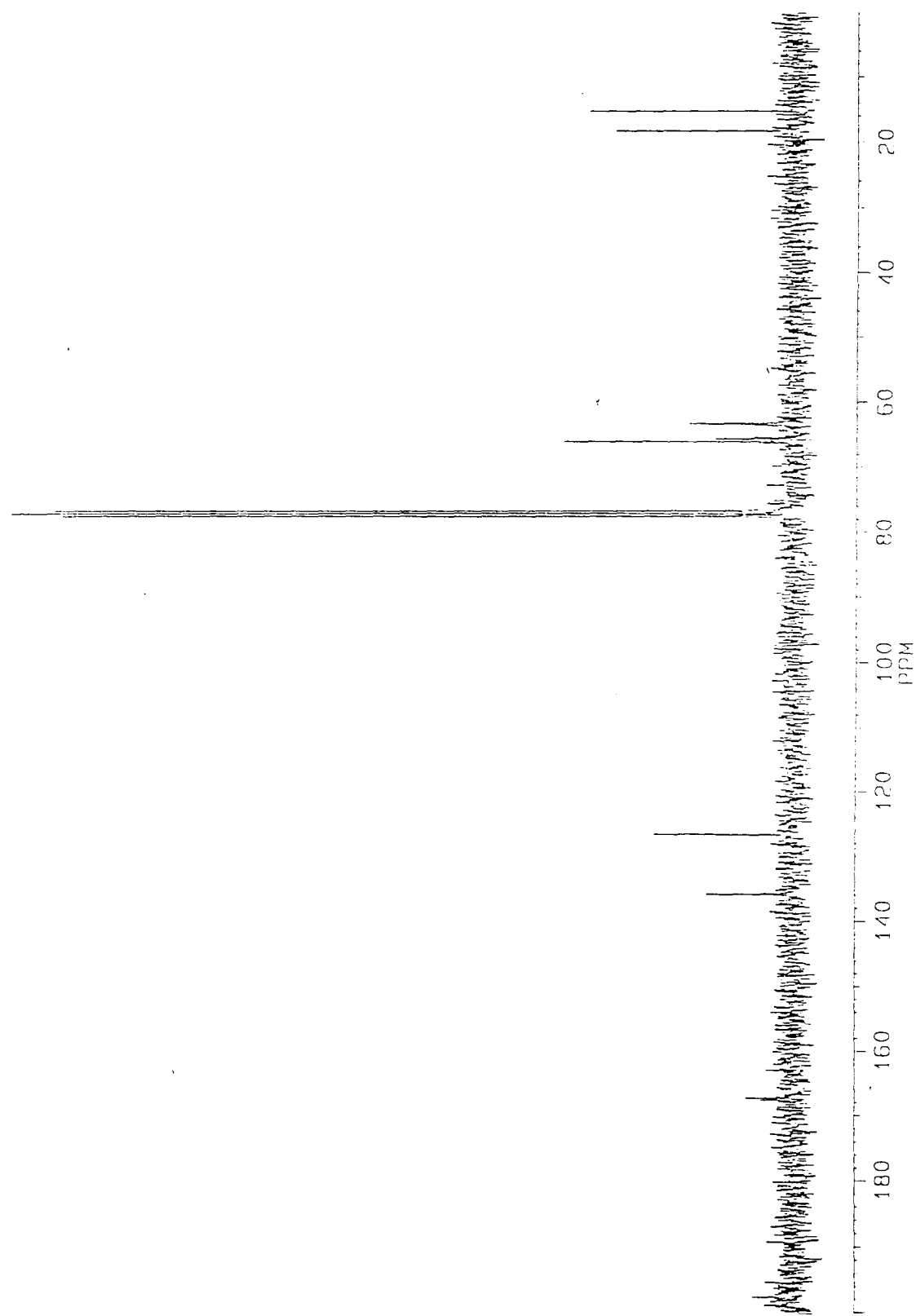


圖 12 HEMA-P-OH 之 ^{13}C -NMR 光譜